

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-071734

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

---

(51)Int.Cl. C09C 1/62  
C09C 3/00  
C09D 5/00  
C09D 5/03

---

(21)Application number : 07-228227

(71)Applicant : TOYO ALUM KK

(22)Date of filing : 05.09.1995

(72)Inventor : HASHIZUME YOSHIKI

---

(54) COLORED METALLIC PIGMENT FOR POWDER COATING AND POWDER COATING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the appearance of a coating film by attaching a coloring pigment to the surface of a base metallic pigment, coating the surface of the resultant colored metallic pigment with a polymer formed in-situ, and reducing the residual solvent content to a specified value or lower.

SOLUTION: A coloring pigment having a primary particle size of 0.01-1 $\mu$ m and in an amt. of 0.01-0.5g per m<sup>2</sup> of the surface of a base metallic pigment comprising metal flakes (pref. aluminum flakes having a thickness of 0.1-5 $\mu$ m and an average flake size of 5-100 $\mu$ m), an arom. monocarboxylic acid in an amt. of 0.2-100wt.% of the coloring pigment, and if necessary an Al or Ti chelate compd. in an amt. of 0.1-50wt.% of the coloring pigment are dispersed in a nonpolar solvent to give a surface-treated coloring pigment dispersion. After the dispersion is mixed with the above-mentioned base metallic pigment to form a colored metallic pigment, a polymerizable monomer and a polymn. initiator are added to the mixture, which is then heated under stirring to polymerize the monomer, thus causing 100 pts.wt. colored metallic pigment to be coated with 0.5-100 pts.wt. polymer. The resultant product is subjected to solid-liq. separation to give a paste, from which the solvent is removed by stirring under heating and reduced pressure.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3481365

[Date of registration] 10.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71734

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I     | 技術表示箇所     |
|---------------------------|------|--------|---------|------------|
| C 0 9 C                   | 1/62 | P B N  | C 0 9 C | 1/62 P B N |
|                           | 3/00 | P B P  |         | 3/00 P B P |
| C 0 9 D                   | 5/00 | P R F  | C 0 9 D | 5/00 P R F |
|                           | 5/03 | P N B  |         | 5/03 P N B |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-228227

(22) 出願日 平成7年(1995)9月5日

(71) 出願人 000222083

東洋アルミニウム株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(72) 発明者 橋詰 良樹

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 粉体塗料用着色メタリック顔料および前記顔料を含有する粉体塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 外観の優れた塗膜を与える粉体塗料用着色メタリック顔料を提供すること。

【解決手段】 基体メタリック顔料の表面に着色顔料が付着した着色メタリック顔料の表面を重合性モノマーから *in-situ* 重合により合成されたポリマーで被覆することにより、外観の優れた塗膜を与える粉体塗料用着色メタリック顔料が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体メタリック顔料の表面に着色顔料が付着した着色メタリック顔料の表面が重合性モノマーから *in-situ* 重合により合成されたポリマーで被覆されており、かつ残留溶剤量が5重量%以下であることを特徴とする粉体塗料用着色メタリック顔料。

【請求項2】 着色顔料が一塩基性芳香族カルボン酸の被覆層、または一塩基性芳香族カルボン酸とアルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物の被覆層を有していることを特徴とする請求項1に記載の粉体塗料用着色メタリック顔料。

【請求項3】 一塩基性芳香族カルボン酸が安息香酸、アミノ安息香酸、アミノヒドロキシ安息香酸、ナフトエ酸、アミノナフトエ酸、ケイ皮酸およびアミノケイ皮酸から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項2に記載の粉体塗料用着色メタリック顔料。

【請求項4】 耐電圧が80kV以上である請求項1～3のいずれかに記載の粉体塗料用着色メタリック顔料。

【請求項5】 a. 所要により、一塩基性芳香族カルボン酸、または一塩基性芳香族カルボン酸とアルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物の存在下で、着色顔料を非極性溶媒中で分散して着色顔料の表面に一塩基性芳香族カルボン酸の被覆層、または一塩基性芳香族カルボン酸とアルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物の被覆層を形成し、表面処理着色顔料の分散体を生成する工程と、

b. aの表面処理着色顔料の分散体にメタリック顔料を添加し混合して、該メタリック顔料の表面上に該表面処理着色顔料を付着させる工程と、

c. bの表面処理着色顔料が付着したメタリック顔料に重合性モノマーと重合開始剤を添加し、これを攪拌しながら加熱し、該重合性モノマーからポリマーを合成し、該ポリマーを該着色メタリック顔料の表面上に析出付着させる工程と、

d. cのポリマーが付着した着色メタリック顔料を含む分散体を濾過装置を用いて固液分離してペースト状にする工程と、

e. dのペースト状着色メタリック顔料を減圧下で混合しながら加熱して溶剤分を除去する工程、とからなる請求項1～4のいずれかに記載の粉体塗料用着色メタリック顔料の製造方法。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載の粉体塗料用着色メタリック顔料0.1～30重量部に、塗料樹脂粉末100重量部を乾式混合してなる粉体塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は自動車、家庭電化製品、玩具等の粉体メタリック塗装仕上げに使用される着色メタリック顔料およびその製造方法、並びに前記顔料

を含む粉体塗料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 粉体塗料は有機溶剤を使用しない低公害型塗料として、自動車、家庭電化製品、玩具等の粉体メタリック塗装仕上げに広く使用されつつある。

【0003】 着色メタリック顔料を含む粉体塗料を粉体メタリック塗装仕上げに使用する場合、メタリック顔料を基材に対して平行に配列させることが困難であるが故に、メタリック感を出すために粉体塗料中のメタリック顔料の配合量を溶剤型塗料よりも多くする必要があるという問題に加えて、良好な外観を有する塗膜が得られないという問題もみられる。これは、メタリック顔料が塗膜表面に露出しやすいことに起因し、着色顔料を加えてもメタリック顔料の色が強調されて鮮やかな色彩が得られにくい。また、塗料を溶融して成膜する際にメタリック顔料の分離偏在が起こりやすく、メタリック顔料が塗膜表面付近に偏在しやすいことも鮮やかな色彩が得られない原因となっている。

【0004】 粉体塗料用として従来開発されているメタリック顔料は、噴霧乾燥法等によりあらかじめ樹脂で被覆したメタリック顔料である（例えば特開昭51-137725号公報、特公昭57-35214号公報等）。これらのメタリック顔料の場合、メタリック顔料をあらかじめ樹脂で被覆したことにより静電粉体塗装における付着効率は向上しているが、上に述べた外観の問題は解決されていない。さらに、メタリック顔料を噴霧乾燥する工程が溶剤の引火あるいは粉塵爆発等の危険性を伴う上に、得られた乾燥粉末が凝集しやすく、粉体塗装した場合にブツ等の欠陥を生じやすいという問題もある。

【0005】 メタリック顔料を溶融法によりあらかじめ樹脂や着色顔料と十分混練しておく方法も考えられるが、溶融法においては混練工程あるいは粉碎等による粉体塗料の粒度調整工程でメタリック顔料が変形を受けやすく、あまり良好な外観を有する塗膜は得られない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の主な目的は、従来メタリック粉体塗料の欠点であった塗膜の外観の問題を解決しようとするものである。ここで塗膜の外観とは、色彩の鮮やかさ・メタリック感等の色調、ブツ・むら等の欠陥の有無、塗面光沢等を言う。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の粉体塗料用着色メタリック顔料は、基体メタリック顔料の表面上に着色顔料が付着してなる着色メタリック顔料の表面をモノマーから *in-situ* 重合により合成したポリマーで被覆してなり、かつ残留溶剤量が5重量%以下であることを特徴とする。

【0008】 本発明によれば、個々の基体メタリック顔料粒子に着色顔料を付着させることができ、これによりメタリック顔料の分離偏在による塗膜の彩度低下が防止

される。着色顔料は個々のメタリック顔料粒子の表面に部分的に付着しているだけでもよいが、個々のメタリック顔料粒子の表面全体に一樣に付着しているのが好ましい。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の粉体塗料用着色メタリック顔料の残留溶剂量は5重量%以下、より好ましくは2重量%以下とすることが望ましい。ここでいう残留溶剤には、基体メタリック顔料の粉碎や重合性モノマーの *i n - s i t u* 重合の際に使用される炭化水素系溶剤、着色顔料の分散の際に使用されるアルコール系、エステル系、ケトン系等の溶剤が含まれる。残留溶剂量が5重量%を超えると、着色メタリック顔料と塗料樹脂粉末を混合するときに着色メタリック顔料が集塊を形成し、そのため均一に混合することができなくなる上に、粉体塗料をパイプなどを通して搬送する際に流れが悪くなり、詰まりやすくなるという問題も生じる。

【0010】本発明の粉体塗料用着色メタリック顔料の基体となるメタリック顔料としては、アルミニウム、亜鉛、銅、ブロンズ、ニッケル、チタン、ステンレス等の金属フレークが好適である。中でも、金属光沢に優れ、安価な上に比重が小さいため取り扱い易い点でアルミニウムフレークが特に好適である。メタリック顔料は厚みが0.1~5 $\mu$ m、平均粒径が5~100 $\mu$ mのもので、平均粒径を厚みで割った形状係数が5~100程度の範囲のものがよい。

【0011】上記メタリック顔料の表面に付着させる着色顔料としては有機・無機のいずれでもよく、具体的に使用できる着色顔料として下記の系統のものが例示される：フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、アゾメチン金属錯体、インダンスロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、縮合アゾ、トリフェニルメタンキノフタロン、アントラピリミジン、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック。

【0012】付着性および着色力の面から特に好ましい着色顔料としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドンマルーン、キナクリドンゴールド、ジケトピロロピロール、イソインドリノンオレンジ、ジオキサジンバイオレット、ペリレンマルーンアゾメチン銅錯体、アントラピリミジンイエロー、超微粒子酸化チタン、透明酸化鉄、カーボンブラックが挙げられる。

【0013】着色顔料としては、一次粒子径が0.01~1 $\mu$ m、好ましくは0.02~0.1 $\mu$ mのものが好ましく使用される。

【0014】基体メタリック顔料の表面に付着させる着色顔料の量はメタリック顔料の表面積1 $m^2$  当たり0.01~0.5g、より好ましくは0.03~0.3gの

範囲が適当である。付着量が少なすぎる場合には充分着色させることができず、また多すぎる場合には着色顔料の脱落が生じやすくなる。個々のメタリック顔料粒子の表面全体に着色顔料一粒子分の厚さを有する着色顔料層が形成されるように着色顔料の添加量を調節することが好ましい。着色顔料の添加量を調節して着色顔料層の厚みを着色顔料一粒子分とすることが理想的であり、こうすることにより個々のメタリック顔料を効率的に鮮やかに着色することが可能となる上に、着色顔料のメタリック顔料表面への固定も容易となり、粉体塗料の製造工程中における着色顔料の脱落を最小限に抑えることができる。

【0015】本発明の粉体塗料用着色メタリック顔料では着色顔料が一塩基性芳香族カルボン酸の被覆層、または一塩基性芳香族カルボン酸とアルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物の被覆層を有していることが望ましい。一塩基性芳香族カルボン酸は着色顔料をメタリック顔料に効率的に付着させるのに有効である。また、アルミニウムまたはチタニウムキレート化合物は着色顔料の分散性を改善し、メタリック顔料に着色顔料を均一に細かく付着させるのに有効である。

【0016】一塩基性芳香族カルボン酸としては下記の化合物が例示される：安息香酸、安息香酸ビニル、サリチル酸、アントラニル酸、*m*-アミノ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、*p*-アミノサリチル酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、ナフテン酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸。

【0017】これらの中で、安息香酸、アミノ安息香酸（アントラニル酸等）、アミノヒドロキシ安息香酸（アミノサリチル酸等）、ナフトエ酸（2-ナフトエ酸等）、アミノナフトエ酸（3-アミノ-2-ナフトエ酸等）、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸がメタリック顔料と着色顔料との付着性の改善に特に優れているので、好適である。

【0018】一塩基性芳香族カルボン酸の添加量は着色顔料100重量部に対して0.2~100重量部、より好ましくは0.5~50重量部が適当である。添加量が少なすぎる場合には着色顔料をメタリック顔料にあまり効率的に付着させることが難しい。また、添加量が多すぎる場合には、着色メタリック顔料の表面をポリマーで被覆しても着色顔料をメタリック顔料に充分に固定できない、着色メタリック顔料を塗料や塗膜に配合した場合に余分な一塩基性芳香族カルボン酸が粉体塗装塗膜の耐候性悪化等の問題を引き起こす等の不都合が生じる。

【0019】アルミニウムまたはチタニウムキレート化合物としては下記の化合物が例示される：ジアルコキシアルミニウムアルキルアセトアセテート、アルミニウムトリアルキルアセトアセテート、アルミニウムトリアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、アルミニウムイソプロポキシサイドアルキルフォスフェートアルキルアセトアセテ

5

ート、チタンテトラアセチルアセトネート、ジアルコキシチタンビスアセチルアセトネート、ジアルコキシビストリエタノールアミンチタネート。

【0020】アルミニウムまたはチタニウムキレート化合物の添加量は顔料100重量部に対して0.1~50重量部、より好ましくは0.5~20重量部が適当である。添加量が少なすぎる場合には、メタリック顔料に着色メタリック顔料を均一に細かく付着させることができず、鮮やかな色彩が得られにくい。また、添加量が多すぎる場合には、着色メタリック顔料の表面をポリマーで被覆しても着色顔料をメタリック顔料に十分に固定できない、着色メタリック顔料を塗料や塗膜に配合した場合に余分なキレート化合物が粉体塗装塗膜の耐候性悪化等の問題を引き起こす等の不都合が生じる。

【0021】メタリック顔料の表面に付着させた着色顔料の表面を重合性モノマーから *in-situ* 重合により合成したポリマーで被覆する。ここで *in-situ* 重合とは着色メタリック顔料を製造する工程中で重合性モノマーを重合させてポリマー化することを意味する。ポリマーは着色顔料とメタリック顔料表面との間隙に進入して着色顔料をメタリック顔料に固定する役割を果たし、着色顔料のメタリック顔料への密着性を改善することができる。

【0022】着色メタリック顔料の表面を被覆すべく使用されるポリマーは例えば次に示すような重合性モノマーから合成される：アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリアクリロキシエチルホスフェート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、ポリブタジエン、アマニ油、大豆油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、ジビニルベンゼンモノオキサイド。

【0023】ポリマーの被覆量は着色顔料が付着した着色メタリック顔料100重量部に対して0.5~100重量部、より好ましくは3~20重量部が適当である。

6

被覆量が少なすぎる場合には着色顔料をメタリック顔料に十分に固定することができず、また多すぎる場合にはメタリック顔料が凝集し、塗面光沢の低下、ブツの発生等の問題を生じる。

【0024】着色メタリック顔料をポリマーで被覆することにより、着色メタリック顔料表面に電気絶縁層が形成され、これにより静電粉体塗装の際のメタリック顔料を介しての電流のリークが防止され、付着効率が高められる。粉体塗料用着色メタリック顔料の耐電圧は80kV以上であることが望ましい。耐電圧が80kV未満の場合は静電粉体塗装機で塗装する際に着色メタリック顔料を十分に帯電させることができず、基材に付着する着色メタリック顔料の量が結果として少なくなり、得られる塗膜のメタリック感が乏しくなる。80kV以上の耐電圧はポリマーの被覆量を着色顔料が付着した着色メタリック顔料100重量部に対して3重量部以上とすることにより通常達成されるが、基体メタリック顔料の粒度あるいは表面状態、付着させる着色顔料の種類、重合性モノマーの種類によっては3重量部以下であってもよい。

【0025】本発明の粉体塗料用着色メタリック顔料の好ましい製造方法は、

- 所要により、一塩基性芳香族カルボン酸、または一塩基性芳香族カルボン酸とアルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物の存在下で、着色顔料を非極性溶媒中で分散して着色顔料の表面に一塩基性芳香族カルボン酸の被覆層、または一塩基性芳香族カルボン酸とアルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物の被覆層を形成し、表面処理着色顔料の分散体を生成する工程と、
- aの表面処理着色顔料の分散体にメタリック顔料を添加し混合して、該メタリック顔料の表面上に該表面処理着色顔料を付着させる工程と、
- bの表面処理着色顔料が付着したメタリック顔料に重合性モノマーと重合開始剤を添加し、これを攪拌しながら加熱し、該重合性モノマーからポリマーを合成し、該ポリマーを該着色メタリック顔料の表面上に析出付着させる工程と、
- cのポリマーが付着した着色メタリック顔料を含む分散体を濾過装置を用いて固液分離してペースト状にする工程と、
- dのペースト状着色メタリック顔料を減圧下で混合しながら加熱して溶剤分を除去する工程、とからなる。

【0026】所要により着色顔料を一塩基性芳香族カルボン酸の存在下、または一塩基性芳香族カルボン酸およびキレート化合物の存在下において非極性溶媒中で分散することにより着色顔料の分散体を作成した後に、前記分散体にメタリック顔料を添加して更に分散する。このとき着色顔料のほとんど全てがメタリック顔料に付着し、溶媒中には顔料がほとんど残らなくなる。本発明によれば、この吸着工程で添加した着色顔料のほとんどす

べてを吸着させることができ、これにより安定した品質の着色メタリック顔料を製造することができる。着色顔料を分散させる好ましい方法は、ボールミル、ビーズミル、サンドミル等による粉碎媒体を使用した分散方法である。メタリック顔料を添加した後の分散方法としては上に挙げた粉碎媒体を使用した分散方法の他に、スターラーやディスパーによる攪拌も好適である。その他、メタリック顔料を添加した後に固液分離してペースト状とし、ニーダーミキサー等で混練する方法も有効である。

【0027】着色顔料を分散させる非極性溶媒としては沸点範囲100～250℃程度の脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化水素およびその混合体が好適に使用される。具体的には、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、灯油、ミネラルスピリット、石油ベンジン等が例示される。また、必要に応じてアルコール系あるいはエステル系溶剤を顔料分散の補助として少量（5%以下程度）添加してもよい。このようにして得られた着色メタリック顔料はその表面に細かく均一に着色顔料が付着しているため、鮮やかな色調を示す。

【0028】上記のようにしてメタリック顔料の表面上に表面処理着色顔料を付着させて得られた着色メタリック顔料をポリマーで被覆する方法としては、着色メタリック顔料を炭化水素系あるいはアルコール系溶媒（好ましくは炭化水素系溶剤）に分散させた分散体に重合性モノマーと重合開始剤、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化イソブチル、アゾビスイソブチロニトリル等を添加し、攪拌しながら加熱してモノマーを *in situ* 重合させ、着色メタリック顔料粒子の表面に析出させる方法が好ましい。着色メタリック顔料の分散体は前記の表面処理着色顔料をメタリック顔料に付着させる工程で得られた分散体をそのまま使用してもよいし、該分散体を一度固液分離しペースト状あるいはパウダー状とした着色メタリック顔料をもう一度溶剤に分散させたものでもよい。重合反応は無酸素雰囲気、例えば窒素、アルゴン等の不活性ガス中で行うことが望ましい。反応温度は50～150℃、より好ましくは70～100℃が適当である。温度が低すぎる場合には重合反応が効率的に起こらず、高すぎる場合には反応が一気に進行するためメタリック顔料の表面にポリマーを析出させることができなくなる。反応時間は0.5～24時間程度が好適である。反応時間が短すぎる場合にはモノマーを十分重合させることができず、また反応時間を24時間以上にしても特にメリットはない。

【0029】重合反応が終了したら、濾過装置を用いて分散体から大部分の溶剤を除去し、ペースト状とする。このようなペースト状着色メタリック顔料は、一般の塗料に用いる場合にはそのまま使用することができるが、粉体塗料に用いる場合にはペースト状とした着色メタリック顔料を減圧下（大気圧未満）で混合しながら加熱

（50～150℃）することにより更に溶剤を除去して、溶剤分5重量%以下、好ましくは2重量%以下のパウダー状とすることが望ましい。濾過装置としてはフィルタープレス、パンフィルター等が使用できる。減圧下での加熱混合には真空ニーダーミキサー、真空ドライヤー等が有効である。この工程は減圧下で行われるため、噴霧乾燥法に比べて安全である。

【0030】従来のメタリック顔料にはパウダー状とする際にオレイン酸等の添加剤が反応して凝集するという問題があったが、本発明の製造方法によれば個々のメタリック顔料がポリマーでカプセル化されているため凝集はほとんど起こらない。従って、粉体塗装した場合にもブツのない平滑な塗膜が得られる。凝集を防止するためのポリマー被覆量は着色顔料が付着した着色メタリック顔料100重量部に対して0.5重量部以上で十分である。

【0031】本発明の着色メタリック顔料は主に粉体塗料に使用される。着色メタリック顔料は2種類以上配合してもよく、2種類以上配合することにより見る方向によって色彩が変化する多色性効果を持った特殊な粉体塗装塗膜が得られる。

【0032】粉体塗料の代表的な配合方式は塗料樹脂を溶融して顔料と混練・分散した後粉碎して粉体塗料とするメルトブレンド方式と、塗料樹脂を粉末化した後に顔料と乾式混合して粉体塗料とするドライブレンド方式であるが、本発明の着色メタリック顔料はドライブレンド方式の粉体塗料に最適である。メルトブレンド方式では着色メタリック顔料を混練し、粉碎する工程でフレークパウダーが変形したり破断するためあまり好ましくない。着色メタリック顔料の配合量は塗料樹脂粉末100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部が適当である。配合量が少なすぎると十分な装飾効果が得られず、また多すぎると粉体塗装塗膜の物性（耐候性、耐食性、機械強度など）に悪影響を及ぼす。

【0033】本発明で使用される塗料樹脂粉末については次のような種類のものが例示される：アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ニトロセルロース樹脂、フッ素樹脂。

【0034】塗料樹脂粉末の粒子径については1～100μm程度のものが好適である。粒子径が細かすぎると粉塵が立ちやすくなる、凝集が起こりやすいなどの問題を生じ、粒子径が大きすぎると色むらが発生しやすくなる。

【0035】塗料樹脂粉末には次のような成分を配合しても良い：

1) 顔料・染料：フタロシアニン、キナクリドン、インドリノン、ペリレン、アゾレーキ、酸化鉄、黄鉛、カーボンブラック、酸化チタン、パールマイカ等の着色

顔料、ベントナイト、アルミナホワイト、炭酸カルシウム等の体質顔料、油溶性染料等、

2) 添加剤：安定剤、界面活性剤、硬化剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、増粘剤等。

【0036】粉体塗料の塗装方式としては流動浸漬法、静電粉体塗装法が適用できるが、静電粉体塗装法が塗着効率に優れ、より好ましい。静電粉体塗装の方式にはコロナ帯電方式と摩擦帯電方式が挙げられるが、いずれの塗装方式も使用可能である。

【0037】

【作用・効果】本発明の粉体塗料用着色メタリック顔料を用いて粉体塗料を作成すれば、彩度の優れた粉体塗装塗膜を得ることができる。

【0038】本発明の粉体塗料用着色メタリック顔料は凝集が少なく、ブツのない平滑な粉体塗装塗膜が得られる。

【0039】本発明の粉体塗料用着色メタリック顔料はその表面が重合性モノマーから合成されたポリマーで被覆されているため、静電粉体塗装の際のメタリック顔料を介する電流のリークが防止され、付着効率が良好である。

【0040】本発明によれば使用できる着色顔料の範囲が広い、あらゆる色彩が可能である。

【0041】本発明の製造方法によれば添加した着色顔料のほとんどすべてをメタリック顔料に吸着させることができるため、安定した品質が得られる。また、溶剤除去工程が減圧下で行われるため安全である。

【0042】本発明の粉体塗料用着色メタリック顔料を2種類以上配合することにより、見る方向によって色彩が変化する特殊な多色性効果を持った粉体塗装塗膜を得ることもできる。

【0043】

【実施例】

(実施例1) 市販のジケトピロロピロール系赤顔料(日本チバガイギー(株)IRGAZIN DPPRED B0) 1gに安息香酸0.5g(顔料100重量部に対し50重量部)、ミネラルスピリット10gを加え、直径1mmのガラスビーズを200g挿入した直径5cm、内容積300ccのポットミルで24時間ボールミル分散した。その後、このポットミルに市販のアルミニウムペースト(東洋アルミニウム(株)製、MG1000-金属分70%、平均粒径:30 $\mu$ m、平均厚さ:1 $\mu$ m、比表面積:1.4m<sup>2</sup>/g)を11.4g(金属分として10g)、お

よびミネラルスピリットを20g追加し、さらに1時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット70gで洗い出すことにより、ガラスビーズと分離し、しばらく放置してアルミニウムフレークを沈澱させたところ、スラリーの上澄み液は透明で、すべての顔料がアルミニウムフレークに付着していた。このアルミニウムフレークの顔料付着量は0.07g/m<sup>2</sup>となる。

【0044】上記の着色メタリック顔料10gを含むスラリーにメタクリル酸メチル0.25g、1,6-ヘキサジオールジアクリレート0.25g、スチレン0.25g、アクリル酸0.25g(モノマー合計:着色顔料が付着した着色メタリック顔料100重量部に対し10重量部)を添加し、攪拌しながら窒素中で80℃で加熱し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.05gを添加して12時間反応させることによりモノマーを重合させ、ポリマーを着色メタリック顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0045】得られたペースト状の組成物を真空ミキサーに挿入して10<sup>-1</sup>Torrの減圧状態に保ち、90℃で加熱しながら5時間混練することにより溶剤分0.1%の粉体塗料用着色メタリック顔料を得た。この粉体塗料用着色メタリック顔料を光学顕微鏡で観察したところ、個々の粒子に赤顔料が付着していた。

【0046】(実施例2)安息香酸の他にキレート化合物としてジアルコキシアルミニウムアルキルアセトアセテート(味の素(株)ブレンアクトALM)0.1g(顔料100重量部に対し10重量部)を加えた以外は実施例1と同様にして、溶剤分0.2%の粉体塗料用着色メタリック顔料を得た。得られた粉体塗料用着色メタリック顔料を光学顕微鏡で観察したところ個々のメタリック顔料に着色顔料が一様に付着していた。

【0047】(実施例3~12、比較例1~3)着色顔料の種類、一塩基性芳香族カルボン酸の種類、キレート化合物の種類を表1のように変化させた以外は実施例1と同様にして、実施例3~12、比較例1~3の着色メタリック顔料を作成した。

【0048】着色メタリック顔料の組成と光学顕微鏡観察による着色顔料の付着状態を表1に合わせて示す。

【0049】

【表1】

表1 着色メタリック顔料の構成と顔料の付着状態の関係

|        | 着色顔料の種類     | 塩基性芳香族カルボン酸の種類 | キレート化合物の種類 | 顔料の付着状態 |
|--------|-------------|----------------|------------|---------|
| 実施例 1  | ジケトピロピロール   | 安息香酸           | —          | 3       |
| 実施例 2  | ジケトピロピロール   | 安息香酸           | A          | 4       |
| 実施例 3  | ジケトピロピロール   | アトラニル酸         | A          | 5       |
| 実施例 4  | ジケトピロピロール   | p-アミナリル酸       | A          | 5       |
| 実施例 5  | イソインドリノン    | p-アミナリル酸       | A          | 4       |
| 実施例 6  | ペリレンレッド     | p-アミナリル酸       | A          | 5       |
| 実施例 7  | フタロシアニングリーン | p-アミナリル酸       | A          | 5       |
| 実施例 8  | ジケトピロピロール   | p-アミナリル酸       | B          | 5       |
| 実施例 9  | ジケトピロピロール   | 2-ナフト酸         | A          | 5       |
| 実施例 10 | 酸化チタン       | 安息香酸           | A          | 5       |
| 実施例 11 | ジケトピロピロール   | サリチル酸          | A          | 3       |
| 実施例 12 | ジケトピロピロール   | 安息香酸ビニル        | A          | 3       |
| 比較例 1  | ジケトピロピロール   | —              | —          | 1       |
| 比較例 2  | ジケトピロピロール   | —              | A          | 1       |
| 比較例 3  | ジケトピロピロール   | テレフタル酸         | A          | 2       |

## 【0050】(着色顔料の種類)

ジケトピロピロール：日本チバガイギー（株）IRGAZI  
N DPP RED B0

フタロシアニングリーン：BASFジャパン（株）HELI  
OGEN GREEN L6900

ペリレンレッド：BASFジャパン（株）PALIOGEN RED  
L3910HD

イソインドリノン：BASFジャパン（株）PALIOTOL Y  
ELLOW L1820

酸化チタン：石原産業（株）超微粒子酸化チタン TTO  
（キレート化合物の種類）

A：ジアルコキシアルミニウムアルキルアセトアセテ  
ート

（味の素（株）ブレンアクト ALM）

B：ジアルコキシチタンビスアセチルアセトネート

（川研ファインケミカル（株）アルコファインTIA-\*

## &lt;粉体塗料の組成&gt;

着色メタリック顔料 : 4重量部

無着色ポリエステル樹脂系塗料粉末（平均粒子径 3.5 μm）：9.6重量部

## 部

上記粉末を小型V型混合機で混合し、塗料を作成した。

【0053】<塗装条件および焼き付け条件> 100V  
の印加電圧にて静電粉体塗装し、180℃で20分間焼  
き付けた。

【0054】（比較例7）無着色ポリエステル樹脂系塗  
料粉末のかわりに赤顔料（ジケトピロピロール日本チ  
バガイギー（株）IRGAZI N DPP RED B0）を0.38重量  
部配合した着色ポリエステル樹脂系塗料粉末9.6.38  
重量部、メタリック顔料として無着色アルミニウムフ

## \*2)

（顔料の付着状態の評価）

5：個々のフレークの全面に顔料が細かく均一に付着

4：個々のフレークの全面に顔料が付着しているが付着  
状態は不均一

3：個々のフレークに顔料が島状に付着

2：顔料が付着しているフレークと付着していないフレ  
ークが混在

30 1：顔料が付着していない。

【0051】（実施例13～24、比較例4～6）実施  
例1～12、比較例1～3の着色メタリック顔料を用い  
て、下記の条件で粉体塗料を作成しコロナ帯電方式の静  
電粉体塗装機（機種名：MPSI-C型松尾産業  
（株））を用いて軟鋼板に塗装し、粉体塗装塗膜を作成  
した。

## 【0052】

ーク（東洋アルミニウム（株）MG1000をアセトン  
に分散しガラスフィルターで吸引濾過してパウダー化し  
たもの）9.62重量部を使用した以外は実施例13と  
同様にして粉体塗装塗膜を作成した。

【0055】実施例13～24、比較例4～7で得られ  
た塗膜の色調を目視で観察し、5段階評価した結果を表  
2に示す。

## 【0056】

## 【表2】



表 2 粉体塗装塗膜の色調

|        | メタリック顔料        | 塗料粉末      | 粉体塗装塗膜<br>の色調 |
|--------|----------------|-----------|---------------|
| 実施例 13 | 実施例 1 によるサンプル  | 無着色ポリエステル | 3             |
| 実施例 14 | 実施例 2 によるサンプル  | 無着色ポリエステル | 4             |
| 実施例 15 | 実施例 3 によるサンプル  | 無着色ポリエステル | 5             |
| 実施例 16 | 実施例 4 によるサンプル  | 無着色ポリエステル | 5             |
| 実施例 17 | 実施例 5 によるサンプル  | 無着色ポリエステル | 4             |
| 実施例 18 | 実施例 6 によるサンプル  | 無着色ポリエステル | 5             |
| 実施例 19 | 実施例 7 によるサンプル  | 無着色ポリエステル | 5             |
| 実施例 20 | 実施例 8 によるサンプル  | 無着色ポリエステル | 5             |
| 実施例 21 | 実施例 9 によるサンプル  | 無着色ポリエステル | 5             |
| 実施例 22 | 実施例 10 によるサンプル | 無着色ポリエステル | 5             |
| 実施例 23 | 実施例 11 によるサンプル | 無着色ポリエステル | 3             |
| 実施例 24 | 実施例 12 によるサンプル | 無着色ポリエステル | 3             |
| 比較例 4  | 比較例 1 によるサンプル  | 無着色ポリエステル | 1             |
| 比較例 5  | 比較例 2 によるサンプル  | 無着色ポリエステル | 1             |
| 比較例 6  | 比較例 3 によるサンプル  | 無着色ポリエステル | 2             |
| 比較例 7  | 無着色アルミニウムフレーク  | 赤着色ポリエステル | 1             |

(ブツ多い)

(彩度の評価基準) 5:着色顔料の色が非常に鮮明に出ている  
 4:着色顔料の色が鮮明に出ている  
 3:着色顔料の色が出ている  
 2:着色顔料の色が薄くしか出ていない  
 1:ほとんど着色顔料の色が出ていない

【0057】(実施例 25~26、比較例 8~10) 実施例 1 で得られた着色メタリック顔料に溶剤としてミネラルスピリットを加え、溶剤含有量の異なる着色メタリック顔料を 3 点作成した。これらの着色メタリック顔料を固形分として 4 重量部採取し、無着色ポリエステル樹脂粉末 96 重量部を加え、V 型混合機で混合して粉体塗 \*

\*料を作成した。この塗料を実施例 1 と同様にして塗装し、焼き付けて粉体塗装塗膜を作成した。得られた塗膜の外観を表 3 に示す。

【0058】

【表 3】

表 3 着色メタリック顔料の溶剤含有量とそれを使用した粉体塗装塗膜の外観

|        | 溶剤含有量 (重量%) | 粉体塗装塗膜の外観        |
|--------|-------------|------------------|
| 実施例 25 | 2           | 非常に良好            |
| 実施例 26 | 4           | 良好               |
| 比較例 8  | 7           | 若干色むら有り          |
| 比較例 9  | 10          | 色むら有り            |
| 比較例 10 | 50          | メタリック顔料の塊によるブツ発生 |

【0059】(実施例 27~29、比較例 11~12) 実施例 1 において重合性モノマーの添加量を変化させた以外は実施例 1 と同様にしてポリマーの付着量の異なる着色メタリック顔料 5 点を作成した。得られた着色メタリック顔料を用い、実施例 13 と同様にして粉体塗装塗膜を作成し、その外観を彩度、メタリック感、光沢の 3 項目について評価した。評価は 5 段階評価とし、良好と認められる項目については 4 以上の評価をつけた。ま

50

た、それぞれの着色メタリック顔料の耐電圧を以下に示す方法により測定した。

【0060】—メタリック顔料の耐電圧測定方法—

試料メタリック顔料を配合した塗料を下記の組成で作成し、図 1 に示す耐電圧測定装置を用いて耐電圧を測定した。

【0061】

15

アクリディック47-712 :  
 (大日本インキ化学工業(株)製アクリル樹脂ワニス)  
 スーパーベッカミンJ-820 :  
 (大日本インキ化学工業(株)製メラミン樹脂ワニス)  
 n-ブチルアルコール :  
 メタリック顔料 :

16

80重量部  
 20重量部  
 25重量部  
 3.75重量部

測定は次の手順に従って行った:

- (1) ガラス管に測定する塗料を封入する、
- (2) 5kVの電圧を塗料に印加し、電流計により電流の漏れの有無を確かめながら1分間保持する、
- (3) 電流の漏れがなければ、印加電圧を5kV上げて(1)、(2)の操作を繰り返す、
- (4) 以下順次5kVずつ120kVまで印加電圧を上げて、(1)、(2)の操作を行い、電流の漏れが起こらない最大の電圧をもって、そのメタリック顔料の耐電圧値とする。

\*【0062】結果を表4に示す。なお、表4においてモノマー添加量、及びポリマー付着量はいずれも着色メタリック顔料が付着した着色メタリック顔料100重量部に対する重量部である。ポリマー付着量は着色メタリック顔料の金属分を原子吸光分析によって求め、金属以外の成分の含有量から添加した顔料の量を差し引くことにより、計算した。

【0063】

【表4】

表4 異なるポリマー付着量の着色メタリック顔料を使用した粉体塗装塗膜の外観

|       | モノマー<br>添加量<br>(重量部) | ポリマー<br>付着量<br>(重量部) | 耐電圧<br>(kV) | 粉体塗装塗膜の外観 |        |    |
|-------|----------------------|----------------------|-------------|-----------|--------|----|
|       |                      |                      |             | 彩度        | メタリック感 | 光沢 |
| 実施例27 | 4                    | 3.5                  | 80          | 4         | 5      | 5  |
| 実施例28 | 20                   | 18                   | >120        | 5         | 5      | 5  |
| 実施例29 | 50                   | 43                   | >120        | 5         | 5      | 4  |
| 比較例11 | 0                    | 0                    | 15          | 1         | 1      | 1  |
| 比較例12 | 0.4                  | 0.3                  | 40          | 2         | 2      | 4  |

(ブツ)

【0064】(実施例30) 着色メタリック顔料として実施例3及び実施例7で得られた着色メタリック顔料を2重量部ずつ混合したもの、塗料粉末として粒径50 $\mu$ mのアクリルポリマー系塗料粉末を使用した以外は実施例13と同様にして粉体塗装塗膜を作成した。得られた

塗膜は良好な外観を示し、見る方向によって色彩の異なる特殊な多色的効果を持った塗膜となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作用した耐電圧測定装置の概略図である。

【図1】

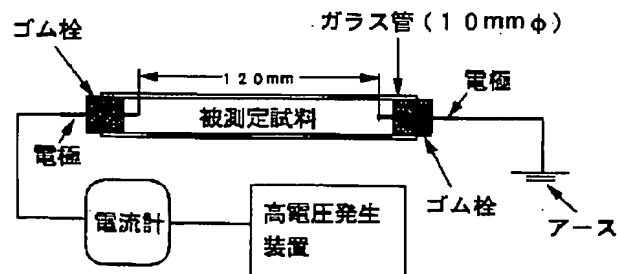


図1 耐電圧測定装置